

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-083364

(43)Date of publication of application : 23.03.1990

(51)Int.Cl.

C07C309/86  
B01J 31/02  
B01J 31/02  
C07C303/02  
C07C303/22  
// C07B 61/00

(21)Application number : 63-236146

(71)Applicant : IHARA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.09.1988

(72)Inventor : KIMURA YOSHIICHI  
YOSHIDA YASUO  
SUZUKI YUTAKA

## (54) PRODUCTION OF FLUOROBENZENESULFONYL FLUORIDE DERIVATIVE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject compounds useful as the raw materials for synthesis of pesticides and medicines in a good yield in a short time while restraining by-products by reacting a benzenesulfonyl halide derivative with an alkali metal fluoride in the presence of a catalyst.

CONSTITUTION: A benzenesulfonyl halide derivative of formula I (X and Y are halogen; n is 1-5; Provided that the case where all the X<sub>n</sub> are F is excluded) is reacted with an alkali metal fluoride using a quaternary phosphonium salt of formula R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>Z<sup>-</sup> (R is alkyl, aryl or phenyl; Z is halogen) or a 4 aminopyridinium salt of formula II (R<sub>1</sub> to R<sub>3</sub> are alkyl; Q is halogen) as a catalyst at ≥ room temperatures, preferably 100-250° C to obtain the objective compound of formula III (m and l are 1-5; m, l and n satisfy m+l= n).



I



II



III

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-83364

⑤Int. Cl.<sup>9</sup> 識別記号 庁内整理番号 ④公開 平成2年(1990)3月23日  
 C 07 C 309/86 6761-4H  
 B 01 J 31/02 8017-4G  
 1 0 2 Z 8017-4G  
 C 07 C 303/02 6779-4H  
 303/22 6779-4H  
 // C 07 B 61/00 3 0 0  
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑤発明の名称 フルオロベンゼンスルホニルフロリド誘導体の製造方法

②特 願 昭63-236146

②出 願 昭63(1988)9月20日

⑦発明者 木村 芳一 静岡県庵原郡富士川町中之郷2256 イハラケミカル工業研究所内  
 ⑦発明者 吉田 康夫 静岡県庵原郡富士川町中之郷2256 イハラケミカル工業研究所内  
 ⑦発明者 鈴木 裕 静岡県庵原郡富士川町中之郷2256 イハラケミカル工業研究所内  
 ⑦出願人 イハラケミカル工業株式会社 東京都台東区池之端1丁目4番26号

## 明 細 書

において、触媒として、一般式

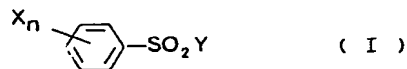


## 1. 発明の名称

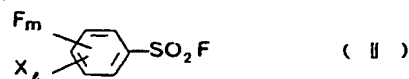
フルオロベンゼンスルホニルフロリド誘導体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

一般式



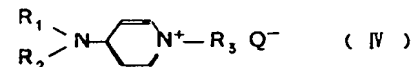
(式中、XとYはハロゲン原子を示し、nは1～5の整数を示す。但しXnがフッ素原子のみの場合を除く。)で表わされるベンゼンスルホニルハライド誘導体とアルカリ金属フロリドとを反応させ、一般式



(式中、Xはハロゲン原子、Fはフッ素原子を、m, nは1～5の整数を示し、m, n, nはm+nの関係を示す。)で表わされるフルオロベンゼンスルホニルフロリド誘導体を製造する方法

(式中、Rはアルキル、アリール、フェニル基等、Zはハロゲン原子を示す。)で表わされる第四ホスホニウム塩または、

一般式



(式中、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>はアルキル基を表わし、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は互いに結合して環状構造をとつてもよく、Qはハロゲン原子を示す。)で表わされる4-アミノピリジニウム塩より選ばれた一種またはそれ以上を用いることを特徴とするフルオロベンゼンスルホニルフロリド誘導体を製造する方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

本発明は、フルオロベンゼンスルホニルフロリド誘導体の工業的な製造法に関するものである。

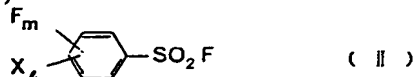
(産業上の利用分野)

本発明で得られるフルオロベンゼンスルホニルフロリド誘導体は、農薬、医薬の合成原料として有用な化合物である。

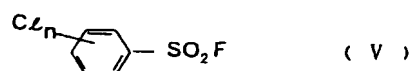
(従来の技術)

従来、Yakobson の方法によれば、

一般式(Ⅱ)



(式中Xはハロゲン原子を、Fはフッ素原子を、m, ℓは1～5の整数を示す。)で表わされるフルオロベンゼンスルホニルフロリド誘導体を得るには、一般式(V)で表わされる



(式中、Clは塩素原子を、Fはフッ素原子を、nは1～5の整数を示す。)

クロロベンゼンスルホニルフロリド誘導体をフッ化カリウムと共に無溶媒状態で高温、長時間反応させる(G. G. Yakobson et. al., Chem. Abstr.,

63, 14740e; 66, 94741c(1967). 参照)かまたは、非プロトン性極性溶媒中、トリス(3, 6, 9-トリオキサデシル)アミンに代表される金属イオン封鎖剤の存在下あるいは非存在下でフッ化カリウムと反応させる(特公昭57-41465号参照)方法が提案されている。

(発明が解決しようとする問題点)

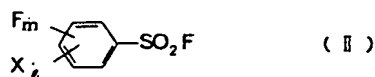
しかしながら、前者の無溶媒状態で高温、長時間反応させる方法は工業的に実施するには多大の困難を伴う上、収率が低いという欠点がある。後者の非プロトン性極性溶媒中で行う方法は、操作的には改善されているものの、金属イオン封鎖剤の存在下で実施する方法においては、収率も40%と低く工業的に製造する方法としては、いまだ十分ではなかつた。したがって、高収率でフルオロベンゼンスルホニルフロリド誘導体を製造する方法が望まれていた。

(発明が解決した問題点)

本発明者らは、原料としてより入手しやすい、一般式(I)



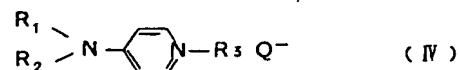
(式中、X, Yはハロゲン原子を示し、nは1～5の整数を示す。但しX<sub>n</sub>がフッ素原子のみの場合を除く。)で表わされるベンゼンスルホニルハライド誘導体と、アルカリ金属フロリドを反応して、一般式(Ⅱ)



(式中、Xはハロゲン原子、Fはフッ素原子を、m, ℓは1～5の整数を示し、m, ℓ, nはm+ℓ=nの関係を示す。)で表わされるフルオロベンゼンスルホニルフロリド誘導体を製造する方法を鋭意検討した結果、触媒として一般式(Ⅲ)



(式中、Rはアルキル、アリール、フェニル基等、Zはハロゲン原子を示す。)で表わされる第四ホスホニウム塩、または一般式



(式中、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>はアルキル基を表わし、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は互いに結合して環状構造をとつてもよく、Qはハロゲン原子を示す。)で表わされる4-アミノピリジニウム塩より選ばれた一種またはそれ以上を用いることにより、高収率でフルオロベンゼンスルホニルフロリド誘導体が製造できることを見出し、本発明を完成した。

(発明の概要)

本発明は一般式(I)

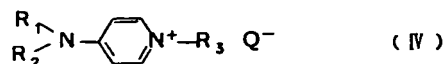


(式中、X, Y, nは前記と同じ意味を示す。但しX<sub>n</sub>がフッ素原子のみの場合を除く。)で表わされるベンゼンスルホニルハライド誘導体とアルカリ金属フロリドとを、一般式

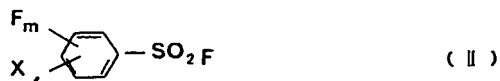


(式中、R, Zは前記と同じ意味を示す。)

で表わされる第四ホスホニウム塩、または一般式



(式中、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $Q$ は前記と同じ意味を示す。)で表わされる4-アミノピリジニウム塩より選ばれた一種またはそれ以上を触媒として反応させる事により、一般式(II)



(式中、 $X$ ,  $F$ ,  $\ell$ ,  $m$ は前記と同じ意味を示す)で表わされるフルオロベンゼンスルホニルフロリド誘導体を製造する方法に関するものである。

本発明で触媒として用いられる一般式(II)で表わされる4級ホスホニウム塩としては、例えば、テトラフェニルホスホニウムクロリドまたは、テトラフェニルホスホニウムブロミド、トリフェニルトリルホスホニウムブロミドトリス(トリル)フェニルホスホニウムブロミド、トリス(p-ア

ニル)フェニルホスホニウムブロミド、トリフェニルメチルホスホニウムヨード等があげられる。上記触媒は、S. Affandi et al., Synth. React. Inorg Met. org. chem 17, 307(1987)に記載された方法により容易に合成することができる。

また一般式(IV)で表わされる4-アミノピリジニウム塩としては4-ジメチルアミノ-2-エチルヘキシルピリジニウムブロミド、4-ピペリジノ-2-エチルヘキシルピリジニウムブロミド、4-ジメチルアミノ-ネオペンチルピリジニウムブロミド等が例示される。また上記触媒は、D. J. Brunelle et al., Tetra hedron Lett., 1984, 3383. に記載された方法により容易に合成することができる。一般式(IV)で表わされるアミノピリジニウム塩を触媒として用いる時は、4-アミノピリジンとアルキルハライドを系内で反応させ、4-アミノピリジニウム塩を形成させた後、それらを取り出すことなく直接反応に用いることができる。

触媒は、クロロベンゼンスルホニルクロリド誘導体(一般式(I))に対し0.5モル%以上、好ましくは5~10モル%用いられる。本発明の原料として用いるベンゼンスルホニルハライド誘導体(一般式(I))としては2-クロロベンゼンスルホニルクロリド、4-クロロベンゼンスルホニルクロリド等のモノクロロベンゼン誘導体、2,4-ジクロロベンゼンスルホニルクロリド、2,5-ジクロロベンゼンスルホニルクロリド等のジクロロベンゼン誘導体、2,4,5-トリクロロベンゼンスルホニルクロリド、3,4,5-トリクロロベンゼンスルホニルクロリド等のトリクロロベンゼン誘導体さらには、2,3,4,5-テトラクロロベンゼンスルホニルクロリド、2,3,4,5,6-ヘキサクロロベンゼンスルホニルクロリド等のテトラクロロベンゼン誘導体、ヘキサクロロベンゼン誘導体にも適用できる。

また、使用するアルカリ金属フロリドとしては、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウムまたはそれらの混合物であり、そのアルカリ

金属フロリドとしては、微粒子状のものなら使用して差し支えない。例えば、スプレイドライ、フリーズドライ、粉碎その他工業的に製造可能な微粒子状のものなら使用して差し支えない。その使用量は置換されるハロゲン原子に対して0.5~10当量。好ましくは1~3当量用いる。当反応においては溶媒を使用しても何ら差し支えない。使用する場合は、例えばジメチルスルホキシド、スルホラン、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、ジクロロトルエン、トリクロロベンゼン、クロロナフタレン、メチルナフタレン等の芳香族系溶媒が用いられる。反応は室温以上、好ましくは100~250℃で円滑に進行する。また上記反応は、常圧、加圧、減圧いずれで行つてもよいが、通常は常圧でおこなわれる。

(発明の効果)

フルオロベンゼンスルホニルフロリド誘導体を製造する方法において、触媒として第4級ホスホニウム塩または4-アミノピリジニウム塩より選ばれた一種またはそれ以上を用いるので触媒活性

が高くなり、短時間で反応が終結し副生成物の生成を抑えるので、既知の方法に比べ大幅な収率向上を得ることができ工業的な製造法として価値の高いものである。

#### (実施例)

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

コンデンサー、メカニカルスターラー、温度計を備えた100ml 4つ口フラスコに、スプレー乾燥フッ化カリウム(リーデル社製)11.6g(2モル)、テトラフェニルホスホニウム=プロミド(北興化学製)21.0g(0.05モル)、無水スルホラン300gを入れトルエンで共沸脱水を行つた後、4-クロロベンゼンスルホニルクロリド105.5g(0.5モル)を加え、窒素雰囲気下215℃で2時間攪拌した。冷却後反応混合物をジクロロメタン500mlで希釈して、無機塩を濾別した。濾液を濃縮して得た残渣を減圧蒸留して、78.2g(収率88%)の4-フルオロベン

ゼンスルホニルクロリドを得た。  
また沸点は、63℃/4 Torrであつた。

実施例2  
スルホランの代わりに3, 4-ジクロロトルエンを溶媒として実施例1と同様に反応を行つた。  
コンデンサー、メカニカルスターラー、温度計を備えた100ml 4つ口フラスコに、スプレー乾燥フッ化カリウム11.6g(0.2モル)、テトラフェニルホスホニウム=プロミド2.1g(0.005モル)、3, 4-ジクロロトルエン30gを入れトルエンで共沸脱水を行つた後、4-クロロベンゼンスルホニルクロリド10.6g(0.05モル)を加え、窒素雰囲気、遊流下で7時間攪拌した。反応液にトリフェニルメタンを内部標準として加え、ガスクロマトグラフィーで分析したところ59%の収率で4-フルオロベンゼンスルホニルクロリドが生成していた。

実施例3  
MS:m/e 214(M<sup>+</sup>+2), 212(M<sup>+</sup>), 148, 129.

実施例4  
ディーンスターク水分離器、および攪拌機を取り付けた100ml 4つ口フラスコ内に、無水スルホラン50g、4-ジメチルアミノピリジン0.61g(5mmol)、2-エチルヘキシルプロミド0.97g(5mmol)を入れ、窒素ガス雰囲気下、150℃で1時間攪拌した。その後、スプレー乾燥フッ化カリウム8.72g(150mmol)を加え、さらにトルエン80mlで、共沸脱水を行つた。最後に反応容器内を30 Torrまで減圧にし、トルエンを完全に留去した。

反応容器内を窒素ガスで置換し、常圧に戻した後4-クロロベンゼンスルホニルクロリド10.55g(50mmol)を加え、200℃で5時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、74%の4-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、および4-クロロベンゼンスルホニルクロリドが11%生成してい

コンデンサー、メカニカルスターラー、温度計を備えた100ml 4つ口フラスコに、スプレー乾燥フッ化カリウム11.6g(0.2モル)、テトラフェニルホスホニウム=プロミド2.1g(0.005モル)、無水スルホラン30gを入れ、トルエンで共沸脱水を行つた後、2, 5-ジクロロベンゼンスルホニルクロリド12.3g(0.05モル)を加え、窒素雰囲気下180℃で5.5時間攪拌した。冷却後反応混合物をジクロロメタン100mlで希釈して、無機塩を濾別した。次にジクロロメタンを除去し水1000mlを加えた後、エーテル200mlで抽出し、スルホランは水洗によつて取り除いた。エーテル層を濃縮して得た残渣を減圧蒸留して、沸点96~97℃/7 Torrの5-クロロ-2-フルオロベンゼンスルホニルクロリドを6.6g得た。(収率62%)(尚当化合物は、文献未記載の新規化合物である。確認データを以下に示す。)

IR(neat):1600, 1490, 1425, 1290, 1220, 790cm<sup>-1</sup>

NMR(CDCl<sub>3</sub>): $\delta$ =7.25(dd, J=9, 9Hz, 1H), 7.65(m, 1H), 7.90(dd, J=5, 2Hz, 1H)

た。

比較例 1

触媒としてのテトラフェニルホスホニウムプロミドを除いた以外は実施例 1 と同様に反応を行った。2 時間後、反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、29%の4-フルオロベンゼンスルホニルフロリド、および4-クロロベンゼンスルホニルフロリドが70%生成していた。

特許出願人      イハラケミカル工業株式会社